

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-188593

(43)Date of publication of application : 30.07.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/028

G03F 7/075

H05K 3/28

(21)Application number : 04-103411

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 23.04.1992

(72)Inventor : NORMAN ALDRICH CARD JR
DAYAN RICHARD A
LAMCHRISHNER GOSAL
DONALD HERMAN GLATZEL
DAVID JOHN RUSSELL

(30)Priority

Priority number : 91 730148 Priority date : 15.07.1991 Priority country : US

(54) IMPROVED COMPOSITION FOR PHOTOIMAGING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an improved cationic polymerizable epoxy-base coating material capable of photoimaging.
CONSTITUTION: This improved compsn. contains an epoxy resin system consisting essentially of about 10-80wt.% polyol resin as a condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A and about 20-90wt.% epoxidized octafunctional bisphenol A-formaldehyde novolak resin or further contg. about 35-50wt.% epoxidized glycidyl ether of tetrabromobisphenol A if flame resistance is required and contains a cationic photoinitiator capable of initiating the polymn. of the epoxy resin system at the time of exposure with chemical radiation by about 0.1-15 pts.wt. per 100 pts.wt. of the resins. The epoxy resin system has light absorption of <0.1 in the region of 330-700nm in the case of 2.0mil (0.05mm) thickness of a film and contains an effective amt. of silica as a thixotropic agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2991313

[Date of registration] 15.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-18036

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.10.1996

[Date of extinction of right] 15.10.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-188593

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 3		
	7/004	5 0 1		
	7/028			
	7/075	5 0 1		
H 0 5 K	3/28	D 7511-4E		

審査請求 有 請求項の数3(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-103411	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)4月23日	(74)代理人	弁理士 頓宮 孝一 (外2名)
(31)優先権主張番号	7 3 0 1 4 8		
(32)優先日	1991年7月15日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトイメージング用の改良された組成物

(57)【要約】

【目的】 改良されたフォトイメージ化可能なカチオン重合性のエポキシベースの塗布材料の提供。

【構成】 この材料は、エピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物ポリオール樹脂約10ないし80重量パーセント；エポキシ化された8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂約20ないし90重量パーセント；および難燃性を必要とするならば、テトラブロモビスフェノールAのエポキシ化されたグリシジルエーテル約35ないし50重量パーセント、とから本質的に構成されるエポキシ樹脂系を包含する。この樹脂系に対して、化学放射線への露光の際に前記エポキシ樹脂系の重合を開始し得るカチオン性光開始剤を、樹脂の100重量部当り約0.1ないし約15重量部添加し；この系はさらにフィルムの厚み2.0ミル(0.05mm)に対し330～700nmの領域内で0.1未満の光吸収をもち、そしてチクソトロピー剤としてシリカの効果的量を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 約40,000ないし約130,000の分子量を有するエピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物であるポリオール約20ないし約60重量%；約4,000ないし約10,000の分子量を有するエポキシ化されている8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂約35重量%まで；および約60°ないし約110℃の軟化点をもちかつ約600ないし約2,500の分子量を有するテトラプロモビスフェノールAのエポキシ化されたグリシジルエーテル約35ないし約80重量%とから本質的に構成されるエポキシ樹脂系；および化学放射線への露光の際に前記エポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約0.1ないし約15重量部；ここで前記した樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし；そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶剤中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ；とからなるイメージング系であって、前記のイメージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル（0.025mm）当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【請求項2】 約40,000ないし約130,000の分子量を有するエピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物であるポリオール約10ないし約80重量%；約4,000ないし約10,000の分子量を有するエポキシ化されている8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂約20ないし約90重量%とから本質的に構成されるエポキシ樹脂系；活性放射線への露光の際に前記のエポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約0.1ないし約15重量部；ここで前記の樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし；そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶液中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ；とからなるイメージング系であって、前記のイメージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル（0.025mm）当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【請求項3】 エポキシ官能をもつ高分子量のポリオール樹脂約10ないし80重量%と；中程度分子量のポリエポキシ樹脂約20ないし90重量%とから構成される固体のエポキシベース樹脂系；活性放射線への露光の際に前記のエポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約50重量%までの効果的量；ここで前記の樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし；そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶剤中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ；とからなるイメージング系であって、前記のイ

メージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル（0.025mm）当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は一般的にフォトイメージ化可能な組成物に関し、さらに詳細には光開始剤と場合により増感剤とをもつカチオン重合可能なエポキシ樹脂系に関するもので、この樹脂系は改善されたレオロジー的特性と改良されたフォトイメージング特性とを有するものである。

【0002】

【背景技術】フォトイメージ化可能な組成物が各種の産業上のプロセスに利用されている多数の様々な実例がある。特定の技術の1つに、フォトイメージ可能な組成物は、はんだマスクとして基底となっている印刷回路盤に対して組成物を施用することによって利用されている。はんだを各種のはんだ付け方法によって露出した構造に対して施用できるように、基底の構造以外の部分をマスクする一方で、回路盤上の各種の基底構造を露見させるために、フォトリソグラフィ技術が採用される。はんだ付け工程に際し、はんだはこの露出した基底構造部分に付着し、そしてはんだマスクとして残留材料が作用する所では付着が妨げられるのである。

【0003】はんだマスク用の材料は、例えばカーテン塗布のような適切な方法で施用することができるように処方することが肝要であり、効果的に塗布するためにはある種のレオロジー的特性を要求されるものである。さらに、はんだマスクは塗布されている材料のどのような厚みを通じても光開始剤が光分解できるように、光またはその他の放射線の効率的な透過を与えるような特性をもたねばならない。また当然に、材料をはんだマスクとして用いるとき、このはんだマスクはマスクしている盤の部分の被覆を維持し、著しい劣化や変質をすることなしにはんだ材料の施用に耐える適切な物理的および化学的特性をもたねばならない。もし別の目的に用いられるのであれば他の特性を必要とされよう。

【0004】エポキシを利用する多くのものを含め、フォトイメージ化可能な各種組成物について多数の先行技術の提案がある。これらの実例は以下の各米国特許に見られる：4,279,985号；4,548,890号；4,351,708号；4,138,255号；4,069,055号；4,250,053号；4,058,401号；4,659,649号；4,544,623号；4,684,671号；4,624,912号；4,175,963号；4,081,276号；4,693,961号；および4,442,197号などである。これらの各特許はフォトイメージ可能な組成物に用いるために各種の樹脂と光開

始剤とを示しており、その多くははんだマスクとして有用である。しかしながら、本発明の特定の組成を教示ないし暗示しているものは1つもない。

【0005】

【発明の要点】本発明によれば改良されたフォトリソグラフィ可能なカチオン重合性のエポキシペース塗布材料が提供される。この材料は、エピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物で、分子量約40,000ないし130,000のポリオールのような高分子量ポリオール樹脂約10ないし80重量パーセント；分子量4,000ないし10,000のエポキシ化された8官能性ビスフェノールAノボラック樹脂のような中程度分子量のポリエポキシ樹脂90重量パーセントまで；およびもし難燃性を望むならば、好ましくは約90℃ないし110℃の融点および約600ないし2,500の分子量をもつ、テトラプロモビスフェノールAのエポキシ化されたグリシジルエーテルのような低分子量の臭素化エポキシ樹脂約35ないし90重量パーセントから本質的に構成されるエポキシ樹脂系を包含している。この樹脂系に対して、化学放射線に対する露光の際に前記のエポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤を樹脂100部当たり約0.1～1.5部添加し；場合により、所望の波長において露光ないし強化するために増感剤を約10重量部まで添加することができ；そして光開始剤と増感剤とを除いた樹脂系は、2.0ミル(0.05mm)厚みのフィルムに対して330～700nmの波長域中での吸光度が0.1未満であるという特徴を更に有している。

【0006】

【発明の具体的説明】本発明はフォトリソグラフィ可能な塗布材料を提供するものであり、これは光開始剤と場合により増感剤とを含有するカチオン重合可能なエポキシ樹脂系を混ぜたものである。1つの具体例として、この系は、印刷回路基板上のはんだマスクとして使用するためおよびカーテン塗布技術による施工用に特別に開発された。しかしながら、この系はエッチマスクのような他の用途に使用することができ、またローラー塗布のような別の方法で塗布することもできる。他の具体例において、この系はスクリーン塗布に特に採用されている。はんだマスクの特定の利用の一つにおいて、フォトリソグラフィ可能な材料は基板上に普通のカーテン塗布法により、約0.5～4.0ミル(0.013～0.10mm)またはこれ以上の厚みにカーテン塗布し、乾燥し、イメージ化しそして現像される。現像された区域は基板の基底にある所望の金属化されている、はんだを施用すべき部分を露見させ、残留するはんだマスク材料は硬化せしめられ、そして通常の技法によりはんだが施用される間、はんだマスクとして基板上にとどまっている。

【0007】このように、本発明の系はカーテン塗布またはスクリーン塗布技法により施用するために十分なレオロジー的特性をもたねばならず、光開始剤が光活性で

ある領域内の放射線に対する露光に敏感でなければならず、またははんだ付け工程中の劣化に抵抗するため必要な物理的および化学的諸特性をもたねばならない。従来、はんだマスクははんだ付けの後も基板上にとどまり、それ故に、多くの利用に対して、火または焔に耐えるものでなければならぬ。このような塗料の処方に際して、所望の最終製品を提供するために考慮しなければならない多数の拮抗する考え方がある。各種の要求のすべてを満たす特定のタイプの材料は見つかっていないが、本発明による各種のエポキシ樹脂の組み合わせまたは混合の処方は、塗布しうるフォトリソグラフィ可能な難燃性のはんだマスク組成物用に必要とされる諸特性を備えている。

【0008】一般的に、このエポキシ樹脂系はエピクロヒドリンとビスフェノールAとの間の縮合生成物である高分子量のフェノキシポリオール樹脂から本質的に構成される。このタイプの適当な樹脂はPKHCの商標の下にユニオンカーバイド社から販売されている。この樹脂はkg当たり約0.3当量のエポキシサイド値、すなわちエポキシサイド当たり約37,000の重量、および約98℃のTg(ガラス転移温度)を有している。この系の第2の樹脂は中程度の分子量をもつ、エポキシ化された8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂のようなポリエポキシ樹脂である。このタイプの適当な樹脂はエピレズ(EpiRez)SU-8の商標の下にローネンブーラン社により販売されている。この樹脂はkg当たり約4.7当量のエポキシサイド値、すなわちエポキシサイド当たり約215の重量、および約82℃の融点を有している。これらの2つの樹脂ははんだマスク用のカーテン塗布に必要なレオロジー的、フォトリソグラフィ的および物理的諸特性を備えている。

【0009】多くの場合に難燃性は望ましいことであるが、これら2つの樹脂は各種の利用に対し適切な難燃性を示さない。このような場合、この系中の第3の樹脂はテトラプロモビスフェノールAのエポキシ化グリシジルエーテルのような、低分子量の高軟化点臭素化エポキシ樹脂である。このタイプの適当な樹脂もエピレズ5183の商標名の下にローネンブーラン社から販売されている。この樹脂はkg当たり約1.5当量のエポキシサイド値、エポキシサイド当たり約675の重量、および約97℃の融点を有している。一定の分子量の範囲内で選ばれる前記のそれぞれのエポキシ樹脂がある割合で配合される。

【0010】化学放射線に対する適切な光応答を具備させるために、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、およびフェロセン塩のような各種の光開始剤がこの樹脂系に対し添加される。この樹脂系はカチオン性光硬化が可能であるから、光開始剤は放射線に対する露光に際し樹脂のカチオン重合を生じ得るものでなければならぬ。特に好ましい光開始剤の一つは、UVE 1014の商標名の下にゼネラルエレクトリック社により販売されてい

る、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート塩コンプレックスである。FX 512の商標名の下に3M社により販売されている、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート塩のような別の光開始剤、およびジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを使用することもできる。場合により、アンストラセンまたはその誘導体もしくはペリレンまたはその誘導体のような増感剤を添加することもでき、これによりフォトイメージングおよび/または波長感度性の応答速度を増大させることができる。

【0011】ポリオール樹脂はその10ないし80%が一般に40,000ないし130,000の分子量をもつのが好ましく、またエポキシ化されているノボラック樹脂はその90%までが約4,000ないし10,000の分子量をもつのが好ましいことが認められている。これは難燃性が問題とならないもっとも一般的な場合のことである。しかしながら、難燃性が要求特性でない場合はしばしば望ましいものである。このような場合は、ポリオール樹脂は一般にその約20ないし40%好ましくは25ないし35%が40,000ないし130,000の分子量をもつもの、またさらに特定のかつ好ましくは60,000ないし90,000の分子量をもつものを使用できることが認められている。エポキシ化ノボラック樹脂はその約25ないし35%好ましくは25ないし30%が一般に約4,000ないし10,000、好ましくは約5,000ないし7,000の分子量をもつものを使用することができる。エポキシ化されたブロム化ビスフェノールAの約35ないし65%が、さらに好ましくは約40ないし45%が一般的に約600ないし2,500、好ましくは1,000ないし1,700の分子量のものを用いることができる。光開始剤と、場合により望むならば光増感剤がこの樹脂系に添加される。樹脂系の100部を基準に約0.1ないし約15重量部の光開始剤が普通であり、要求されてもおかつ任意的なものとして樹脂系の100部を基準に約10重量部までの光増感*

*剤を使用することができる。

【0012】所望の特性値に最適化するため、特定の組成が選定される。例えば、PKHCは塗布される材料のレオロジーを調整し、エピレズ5183は材料に難燃性を付与し、そしてエピレズSU-8は迅速な感光速度を与えかつ解像性を改善する。それぞれの樹脂の特定の分量の選定に際して、樹脂のどれか1つの濃度の増加はそれに関連する性質が増大するものと当然に理解されるが、特定の樹脂のどれか1つの増加は残る樹脂の1つまたは2つの濃度は減少を必要とし、これはこれらのものに関連した特定の特性の機能の減少を招くであろう。前記した広い範囲のパーセント以下へいずれかの樹脂が減少すると、カーテン塗布可能なまたはスクリーン塗布可能な、難燃性で高解像度の、フォトイメージ化可能なはんだマスク材料の特定の目的には受け入れ難い性質を招来するであろう。

【0013】PKHC量を減少するにつれて、得られるレオロジー性は材料を施用するとき被覆性の低下を来し、得られる材料は極めてもろくなる。エピレズ5183の減少により、得られる系は難燃特性が減少し、そしてもし特定されている広い範囲の下限以下となると、難燃特性は特定の工業的な要件、例えばUL 94 V0燃焼性要件に合致しなくなろう。しかしながら、エピレズ5183はどのような量でもいくらかの難燃特性を与えるものである。エピレズSU-8濃度を減少したときは、よりおそい感光速度と低い解像力とが材料の処方のバランスをとる結果となり、これらの要件はすべて考慮されねばならず、また所望の結果を得るために、満足な特性値を与えるよう、最終製品は最適化されねばならない。

【0014】以下の各処方ははんだマスク組成物として非常に良好に機能することが認められた。

【0015】

【表1】

実施例	PKHC*	エピレズ*			T _g (a)	T _g (b) 100°Cで塗布	Log G'(a)(c)	T _g (b) (硬化)
		5143	SU-8*	UVE**				
1	20.0	50.0	30.0	5	73	...	5.5	...
2	27.3	45.4	27.3	5	75	...	5.9	...
3	33.3	41.7	25.5	5	78	...	6.1	...
4	30.0	45.0	25.0	5	78	54	6.4	127
5	40.0	60.0	...	5	...	60	...	120

注： * 重量%

** 樹脂100部当りの重量部

(a) 1インチ(2.5cm)間隔の平行板についてレオメトリー粘弾性分光器、7700型により測定

(b) パーキン-エルマーDSC7を用いて測定

(c) 100°Cでの蓄積弾性率の対数

【0016】各実施例はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶剤中に混合し、これらの処方はPGMEA中固体分約40%である。この溶剤中のこれらの各処方は回路盤上に非常に良好に塗布される。しかしながら、その他の中程度極性の溶剤、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-

メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、またはガンマブチロラクトンなどを使用することができる。

【0017】はんだマスクとして好ましい処方は実施例4にある。

【0018】自由落下する材料の「カーテン」を通過して基板に対するフォトリソ化可能な材料の施用に関して、以下のカーテン塗布技法が使用された。基板がこのカーテンを通過すると材料で塗布される。カーテン塗布装置はパン、ポンプ、粘度コントローラ、および塗布ヘッドを含んでいる。塗布用材料はパンから塗布ヘッドにポンプで送られ、カーテンが形成される。このカーテンはパン中に落下して戻り、いつもこれをくり返す。ただし基板がこのカーテンを通過するときはその上に材料を沈着させる。塗布液の粘度範囲は200ないし2,000cpsで、また基板上に沈着したフィルムの乾燥厚みは一般に0.5ないし4.0ミル(0.013~0.10mm)の範囲である。

【0019】ロール塗布およびワイヤ巻き付けロッド塗布のような別の形式の塗布も用いることができる。スクリーン塗布用の特定の処方についてはいずれ説明しよう。

【0020】エポキシ樹脂と光開始剤とのこれら特定の各配合物は、スペースまたはギャップなしにカーテン塗布法により極めて良好に塗布され、約2ミル(0.05mm)の厚みに回路盤を被覆する。フォトリソ中に、光は基板の基底の構造にまで塗膜を通し、本質的に完全に透過する；したがって光開始剤と増感剤とを除いた塗膜は特殊な光に対し透明であり、すなわち2.0ミル(0.05mm)厚みのフィルムに対し0.1未満の吸収率を有している。

【0021】はんだマスク材料は中圧水銀ランプからのUV放射線に露光される。UV放射線ははんだマスクが除去されるべき区域で不透明な基板を通過させられる。UV放射線に露光した後、回路盤はスルホニウム塩の光分解生成物により開始された架橋化反応を促進するために短時間ベークされる。ベーク温度は100°ないし150℃、ベーク時間は2ないし20分間である。はんだマスクはついで未露光の材料を容易に溶解する溶剤を使用して現像される。このような現像液の1つはチバーガイギー社により販売されているDY90で、これはブチロラクトン、プロピレンカーボネート、およびジグライムを含むものであるが、ブチロラクトン単独でも現像液として十分に役立つものである。スプレー現像装置およびその他の現像液の物理的な攪拌手段も使用される。はんだマスクの硬化は放射線にはんだマスクを露光し、ついで150℃のオーブンでベークすることにより達成される。UV光照射は1ないし4J/cm²に変化させ、ベーク時間は30ないし90分に変化させる。塗布しそし

て硬化したもののT_g値はいくつかの試料について表1中に示してある。

【0022】うすいHC1洗浄などによって表面の酸化物を除き、そしてベンゾトリアゾールのような抗酸化剤を適用した後、回路盤は各種の方法を用いてはんだ付けすることができる。ここで説明するはんだマスクを用いて行われる方法のうちの2つは流動はんだ付けと蒸気相はんだ付けとである。

【0023】流動はんだ付けは、回路盤上に各部品を配置し、はんだ付けされるべき金属表面にフラックスを塗り、そしてこの組立て物を溶融したはんだの連続する流動液中を通過させることからなっている。蒸気相はんだ付けは、スクリーニング技法またはその他の適当な技法で、基板上の露出された金属表面に固体はんだとフラックスとを施用することにより行われる。回路盤上に各部品を配置した後、この組立て物をはんだの溶融点以上の温度に保った蒸気中を通過させる。

【0024】試料4は以下の「はんだ付けショック」テストを使用して慣用の方法ではんだ付け能力をテストした。この方法は産業プロセスで見られる、代表的なはんだ付けのストレス下のはんだマスクの挙動をテストする一般的なものである。

【0025】塗布済みの基板はフォトリソングし、現像をし、そして十分に硬化させる。この部品を500°F±25°(260℃±13.9°)で、10ないし20秒間溶融はんだ中に浸漬した。このはんだ中に浸した後、部品を室温にまで放冷して検査した。ひび割れ、薄片状のはがれ、火ぶくれ、または材料の著しい劣化などの目視検査を行った。目視検査により確認されるように、もしはんだ付けショックが材料を物理的に劣化しないならば、このはんだマスクはショックテストの基準に合格である。

【0026】若干の応用のため配合物に対しある種の添加剤が望まれることがある。例えば、検査又は美粧用にケイ光剤または色素を加えることができる。これには普通100重量部当り約0.001ないし約1重量部の分量で含有される。使用されてきたこの種のものは例えばマラカイトグリーンオキサレート、エチルバイオレット、およびローダミンBなどである。この他ある種の塗布のために、例えば3M社で販売しているフルオラド(Fluorad)FC430のような、界面活性剤を使用することが望ましい。界面活性剤は普通100重量部当り0.01ないし1重量部の分量で含有されるであろう。この添加剤が塗膜の他の特性を著しく劣化させてはならないことは当然に理解されよう。

【0027】以下の表2は各種添加剤を有する好ましい具体例のいくつかを示すものである。

【0028】

【表2】

実施例	9				10	
	PKHC ^a	5183 ^a	SU-8 ^a	UVE ^b 1014	界面活性剤 ^{bc}	色素 ^b
5	30	45	25	5	0.03	—
6	30	45	25	5		0.05*
7	30	45	25	5	0.03	0.05*
8	30	45	25	5	—	0.05**
9	30	45	25	5	0.03	0.05**

注： a—重量%

b—樹脂100重量部当りの重量部

c—フルオラドFC430

* マラカイトグリーン

** エチルバイオレット

*【0029】表3はPKHCとSU-8とを使用した3つの例を示している。これらは難燃性を必要としない場合に有用である。

【0030】

【表3】

実施例	PKHC(a)	SU-8(a)	Log G' @100°C
10	50	50	6.3
11	73	27	6.7
12	25	75	4.3

注：(a) 重量%

【0031】実施例10と11とはカーテン塗布のための良好な特性をもちんだマスクとして使用される。これに反し実施例12は一般的に良好な性質をもつが100℃におけるLog G' がやや低い。この低い値によりこれは適応性が低下しているから、はんだマスクの応用には特に有用ではないが他の利用に用途が見出されよう。

【0032】各種の他のタイプの樹脂処方、カーテン塗布しうるフォトリソグラフィ可能なはんだマスクとしては、レオロジー的および/またはリソグラフィ的のいずれかで不適当であることが認められた。

【0033】本発明はカーテン塗布用のはんだマスク材料として特にこれまで述べられていた。しかしながら、他の目的のためにも使用することができ、またローラー塗布のような各種の他の方法で施用することもできるのである。異なる用途および塗布技法が利用される場合、好ましい材料の一定の改質が異なる要請に合致させるために必要となろう。例えば、ローラー塗布またはスプレー塗布のためにはカーテン塗布とちがって異なる溶剤または粘度が所望されようし、またレオロジー的性質も別のタイプの使用のためにはカーテン塗布用に最適のものから変えられることとなろう。

【0034】このタイプのフォトリソグラフィ可能な材料のスクリーン塗布が必要とされるならば、この材料に対しチクソトロピー剤を添加することによりそのレオロジーを変更し、そしてこれを普通のスクリーン技法を使用して基板上にスクリーンがけするのに適したようにすることにより、もっとも良く達成できるのが認められた。所要の他の特性を備えた組成物にチクソトロピー剤を添

加すると、これが剪断力下にあるとき比較的にうすい流動可能な物質となり、また剪断力がないかまたは非常に小さな剪断力のときはこい、さらにゲル状の物質となる。各種の異なるタイプのチクソトロピー剤を用いることができるが、好ましいものは粒子径が約5.0μm未満の、好ましくは約2.0μm未満のそしてさらに好ましくは約0.001ないし0.5μmの直径をもつ無定形の二酸化シリコンである。

【0035】スクリーン塗布技法は全面的なスクリーンがけで行われ、これにより材料は基板上に連続的な状態に塗布され、続いてはんだが施用される場所を明けるように画像状にフォトリソグラフィ化される。一方、材料はそれを必要としない場所を明けてマスクされるように、基板上にパターン状にスクリーンがけすることもできる。当業者にはこれらの2つの方法は異なる最適粘度とチクソトロピー指数との材料を必要とすることが理解されよう。添加されるチクソトロピー剤の分量は所要のスクリーニング特性に応じて広く変わるであろう。シリカの場合これは約20重量%までとすることができる。無定形シリカについて好ましい範囲は約1ないし約12%である。

【0036】さらに、前記したように乾燥したフィルムに必要とされる特性の1つは、光がフィルムの厚みを通る経路のすべての光開始剤を活性化するように十分に光が貫通できるように、光開始剤を活性化する領域内で十分に低い光吸収を有することである。さらに正確には光開始剤の光活性域内の光エネルギーの十分に高い透過と見ることができるが、日常的には分光光学で測定した吸

収率で特性値化することができる。分光光度計で測定したフィルムの吸収率は、光開始剤の光活性域内の光でフィルムの厚み1ミル(0.025mm)当り約2.0未満でなければならない。

【0037】シリカ粒子、特に直径の大きなものを含むフィルムの吸収率測定値のいくらかは、分子的または原子的の吸収よりも実際は光散乱によるものであることを当業者は理解しよう。別の表現で、これはフィルムが厚み1ないし2ミル(0.025~0.05mm)の範囲内であるとき、フィルムの厚み1ミル当り少なくとも約1%の光透過率でなければならないことを意味している。しかしながら、もしフィルムがもっと厚いものならば、フィルムの厚み全体を適切に露光するためにはより大きな透過率、つまりより小さい吸収率を必要としよう。このことは日常の実験で確かめることができる。前記したように、この透過率または吸収率は光開始剤を活性化するため必要な波長にのみ関連している。UVE1014は単独で200ないし370nmの波長の放射線に対し感受性がある。しかしながら、アートワークの大部分のガラスまたはその他の基板は約320nm以下のエネルギーをすべて吸収する。この場合アートワークを通じて露光されるフィルムは320ないし370nmの放射線に対し感光性となろう。他の光開始剤とアートワーク基板に対して、露光エネルギーの臨界範囲は異なつてこよう。

【0038】この吸収率測定は基板上に塗られた後の乾燥したフィルムについて測定され、従って樹脂とチクソトロピー剤同じく光開始剤を含んで測定されたものであることが理解される。別の方法で表現すると、2.0またはこれ以下でなければならないという吸収率はこれらすべての成分、つまり樹脂系、光開始剤、およびチクソ

トロピー剤の累積的な効果であり、それら個々のいずれ*

実施例¹

	13	14	15	16	17	18
RPM ²	粘度 25℃、cps					
1	720,000	640,000	600,000	500,000
5	200,000	192,000	164,000	140,000	204,000	168,000
10	116,000	112,000	98,000	82,000
20	71,000	71,000	61,000	50,000
50	40,000	40,000	34,000	27,000	41,000	44,000
100	28,500	...	23,200	18,600
1	620,000	560,000	540,000	500,000
チクソトロピー指数						
	5.0	4.8	4.82	5.02	4.8	3.8

注：1 すべての試料はPGMEAに溶解した標準樹脂系に全体(溶剤も含め)の3%のアエロジルA380を加えたものを用い、また樹脂系、光開始剤およびチクソ

50

*か1つのものではない。

【0039】フォトイメージ化可能な材料の各種の特性に及ぼす効果を実証するために、種類のタイプのチクソトロピー剤の種々分量を標準的の樹脂系の各種濃度の溶液に添加した。標準樹脂系は以下のものである。

標準樹脂系

PKHC	28.54%
エビレズ 5183	42.81%
エビレズ SU-8	23.79%
UVE 1014	4.76%
エチルバイオレット	0.07%
FC-430	0.03%

【0040】この標準樹脂系を、いくつかの異なるタイプと量のチクソトロピー剤をもつ各種の溶剤%のスクリーン塗布可能な材料を作るのに使用し、この材料はつぎに粘度とフォトイメージング性とをテストした。以下の表4は、PGMEA中に溶解したこの標準樹脂系に、デグサ社からアエロジルA380の商品名のもとに販売されている無定形の煙霧二酸化シリコンをチクソトロピー剤として添加したものの、6種の別個のパッチを示してある。樹脂系、無定形シリカのチクソトロピー剤および光開始剤を含む全固形物のパーセントは、固形物約50%と溶剤約50%である。粘度はNo.7スピンドルを用いてブルックフィールドRTV粘度計で、1ないし100rpmの回転数で25℃において測定した。これらの4パッチのそれぞれについてのチクソトロピー指数が示してある。これら各パッチの指数は25℃、5rpmでの粘度を25℃、50rpmでの粘度で除したものととして定義したが、別の比を使用することもできる。

【0041】

【表4】

トロピー剤を含む全固形物は50%、溶剤が50%のものである

2 粘度測定時のブルックフィールドRTV粘度計No.

7スピンドルの回転数

【0042】表4は低および高rpm測定間にチクソトロピー性のある量の変化があることと、またチクソトロピー指数が同じ分量の成分を名目的に含む各パッチについて同一であることを示している。この変化は異なる混合条件と同様に材料中の固有的な変化に起因させうる。

【0043】以下の表5は、3.5%のアエロジルA380を有するが、樹脂系、光開始剤およびチクソトロピー剤を含む全固形物が約47%で溶剤が約53%である、同じ好ましい樹脂系パッチを示している。3.0%から3.5%にチクソトロピー剤の量を増加し、また固形物の全量を減少した表5で見られるように、低rpmにおける実際の粘度の顕著な増加と高rpmにおける減少とがあり、同様にチクソトロピー指数は8.3に増大した。

【0044】

【表5】

RPM	実施例19 粘度 25°C
1	1,000,000
5	216,000
10	110,000
20	57,000
50	26,000
100	15,600
1	1,020,000
チクソトロピー指数	8.3

【0045】表4と表5の組成物は全面的スクリーン塗布にいずれも一般に適している。実施例19はパターン状のスクリーンがけのためには表4中の各例のものよりも好ましい。パターン状のスクリーンがけの場合、所望のパターンは基板上にスクリーンがけされ、このパターン状の塗膜はついで乾燥し硬化される。

【0046】標準的樹脂系を少々変更したものに、異なるタイプのチクソトロピー剤を種々のパーセント添加した組成物が以下の表6中に示してある（この樹脂系で、色素としてマラカイトグリーンオキザレートを経ルババイオレットに置き換えたが、光開始剤を含めた他の添加剤とともに樹脂も前述の標準的樹脂系とあらゆる面で同じであった）。これら組成物のそれぞれにおいて、基本的な配合で固体としてUVE1014は4.76%であ

り、また樹脂系、光開始剤およびPMGEA溶剤を含む全系の%として示した添加チクソトロピー剤のパーセントとともに全固体は41%であった。表6に各添加物のパーセントを示す。

【0047】

【表6】

実施例	添加剤	% ^a
20	A380 ¹	3
21	A300 ²	3
22	R974 ³	5
23	R972 ⁴	5
24	R202 ⁵	5
25	TS720 ⁶	5
26	TS710 ⁷	5
27	HDK-N20 ⁸	5
28	A300 ²	3.65
29	A380 ¹	2
30	A380 ¹	3
31	R974 ³	8.3
32	R974 ³ + A300 ²	5 + 2

注：1 A380はデグサ社で販売している煙霧シリカ

2 A300はデグサ社で販売している煙霧シリカ

3 R974は表面疎水化処理をした煙霧シリカ

4 R972は表面疎水化処理をした煙霧シリカ、R974よりも粒子サイズが大きい

5 R202は表面疎水化処理をした煙霧シリカ

6 TS720は表面疎水化処理をした煙霧シリカ（カボット社製）

7 TS710はシランで表面疎水化処理をした煙霧シリカ（カボット社製）

8 HDK-N20は煙霧シリカ

9 全溶液（固体+溶剤）に対して添加したパーセント

【0048】以下の表7は1rpm、100rpm、および1rpmにおいて回転粘度計で測定した実施例20～32の粘度を示している。回転の順序は1rpmから100rpmに増加され、ついで回復をチェックするため1rpmに減少させた。

【0049】

【表7】

15	1 rpm	100rpm	16 1 rpm
20	280,000	6,800	260,000
21	420,000	9,200	440,000
22	100,000	5,600	100,000
23	60,000	4,200	60,000
24	260,000	8,800	220,000
25	140,000	6,200	120,000
26	40,000	3,800	40,000
27	1,600,000	17,600	1,540,000
28	440,000	12,800	400,000
29	120,000	4,200	100,000
30	380,000	7,000	380,000
31	420,000	20,600	440,000
32	560,000	16,800	460,000

【0050】すべての前記の塗膜はフォトリソグラフィ性をまず評価した。実施例20、23、25および27はからくも認め得る程度のフォトリソグラフィ性を有し、それ故他の試料がより良かったためスクリーン塗布テストでの評価は行わなかった。実施例21、22、24、26、28、29、30、31および32はフォトリソグラフィ解像性とスクリーン塗布特性とを評価した。解像性とフォトリソグラフィ性に関して実施例21、22、23、24、26、30および31は他のものより好ましいものであった。スクリーン塗布性については実施例21、24、26、29および30が他の例よりも好ましいものであった。

【0051】スクリーン特性と写真処理性の両者およびその他の各特性に基づいた全般的な評価は、実施例30が最良、21がそのつぎ、28が第3番であった。

【0052】別の実験において、チクソトロピー剤が約2.5～3.5%の範囲であるとき、樹脂系、光開始剤、およびチクソトロピー剤を含む全固形物量は約53%を超すべきではなく、そうしないとスクリーニング工程の成果と塗膜の質とが低下することが認められた。反対に、全固形物量は約40%を下廻ってはならない。

【0053】従って、適切な分量のチクソトロピー剤の添加と、溶液中の固形物パーセントとこの適切なチクソトロピー剤との間のバランスを適当に選びかつコントロールすることにより、基板にスクリーン塗布しついでフォトリソグラフィ化と現像することのできる材料が得られる。

【0054】フォトリソグラフィ組成物の露光と現像は前記したようにして実質的に行うことができる。スクリーン塗布したものの露光とイメージング化の好ましい技法は以下のとおりである：材料を基板上にスクリーンかけした後、前記したように約88℃で約15分間乾燥

し、固体フィルムの本質的に連続的な塗膜であって、本質的に粘着性のない固体フィルムが得られる。ついでこの塗膜は低圧Hgアーク燈からの約1500mJ/cm²の光で画像状に露光し、つぎに普通のバッチオープン中約120℃で約12分間焼付けをする。露光しかつ焼付けされた塗膜はパターンを現像するために、ガンマブチロラクトンを約3.5バールの圧力で滞留時間約4分約28℃でスプレーすることにより現像される。パターン状に現像された塗膜はつぎに約4J/cm²の紫外光に露光し、ついで約150℃で約60分間オープンで焼付けする。得られる回路盤上のパターン化されかつ現像された塗膜は、はんだマスクとして使用し、そして前記の方法によりテストすると、優れたはんだ抵抗特性を示す。

【0055】1) 約40,000ないし約130,000の分子量を有するエピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物であるポリオール約20ないし約60重量%；約4,000ないし約10,000の分子量を有するエポキシ化されている8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂約35重量%まで；および約60°ないし約110℃の軟化点をもちかつ約600ないし約2,500の分子量を有するテトラブロモビスフェノールAのエポキシ化されたグリシジルエーテル約35ないし約80重量%とから本質的に構成されるエポキシ樹脂系；化学放射線への露光の際に前記エポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約0.1ないし約1.5重量部；ここで前記した樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし；そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶剤中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ；とからなるイメージング系であって、前記のイメージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル(0.025mm)当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活

性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【0056】2) イメージング系が約25ないし35%のポリオール樹脂、約20ないし30%のエポキシ化8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂、約40ないし45%のテトラプロモビスフェノールAのエポキシ化グリシジルエーテル、および約2ないし5重量部のカチオン性光開始剤である、前項1記載の発明。

【0057】3) ポリオール樹脂の分子量が約60,000ないし90,000であり、エポキシ化8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂の分子量が約5,000ないし7,000であり、そしてテトラプロモビスフェノールAのエポキシ化グリシジルエーテルの分子量が約1,000ないし1,700である、前項1記載の発明。

4) 10%までの光開始剤の効果的量を含む、前項1記載の発明。

5) 光開始剤が330~370nmの領域に光活性を有するスルホニウム塩である、前項1記載の発明。

6) 前記溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、前項1記載の発明。

7) シリカが約5μm未満の粒子直径を有する無定形シリカである、前項1記載のイメージング系。

【0058】8) シリカの粒子直径が約2.0μm未満である、前項7記載のイメージング系。

9) シリカの粒子直径が約0.001ないし0.5μmである、前項7記載のイメージング系。

10) シリカの分量が約1ないし12%間である、前項7記載のイメージング系。

【0059】11) 約40,000ないし約130,000の分子量を有するエピクロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物であるポリオール約10ないし約80重量%; 約4,000ないし約10,000の分子量を有するエポキシ化されている8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂約20ないし約90重量%とから本質的に構成されるエポキシ樹脂系; 活性放射線への露光の際に前記のエポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約0.1ないし約15重量部; ここで前記の樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし; そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶液中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ; とからなるイメージング系であって、前記のイメージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル(0.025mm)当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【0060】12) さらにテトラプロモビスフェノールAのエポキシ化されたグリシジルエーテル樹脂の約5

0重量パーセントの効果的量を特徴とする、前項11記載の発明。

13) ポリオール樹脂の分子量が約60,000ないし90,000であり、エポキシ化されている8官能性ビスフェノールAホルムアルデヒドノボラック樹脂の分子量が約5,000ないし7,000である、前項11記載の発明。

14) 10%までの増感剤の効果的量を含む、前項11記載の発明。

15) 光開始剤が200ないし370nmの領域に光活性を有するスルホニウム塩である、前項11記載の発明。

16) 溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、前項11記載の発明。

17) シリカが約5.0μm未満の粒子直径を有する無定形シリカである、前項11記載のイメージング系。

【0061】18) シリカの粒子直径が2.0μm未満である、前項17記載のイメージング系。

19) シリカの粒子直径が約0.001ないし0.5μmである、前項17記載のイメージング系。

20) シリカの分量が約1ないし12%間である、前項17記載のイメージング系。

【0062】21) エポキシ官能をもつ高分子量のポリオール樹脂約10ないし80重量%; 中程度分子量のポリエポキシ樹脂約20ないし90重量%とから構成される固体のエポキシベース樹脂系; 活性放射線への露光の際に前記のエポキシ樹脂系の重合を開始しうるカチオン性光開始剤の約50重量%までの効果的量; ここで前記の樹脂系と光開始剤とは溶剤中で処置されるものとし; そして前記の樹脂系と光開始剤とともに溶剤中に分散されるチクソトロピー剤として約20%までの効果的量のシリカ; とからなるイメージング系であって、前記のイメージング系をフィルムに乾燥させたとき、フィルムの厚み1ミル(0.025mm)当り2.0未満の光吸収率を光開始剤の光活性域内に有することをさらに特徴とする、感光性のカチオン重合可能なエポキシベースのイメージング系。

【0063】22) 溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、前項21記載のイメージング系。

23) シリカが約5.0μm未満の粒子直径を有する無定形シリカである、前項21記載のイメージング系。

24) シリカの粒子直径が約2.0μmより小さい、前項23記載のイメージング系。

25) シリカの粒子直径が約0.001ないし0.5μmである、前項23記載のイメージング系。

26) シリカの分量が約1ないし12%である、前項23記載のイメージング系。

【0064】本発明は、請求項中に限定したような本発明の範囲から逸脱することなく各種の適応や改変をなし

得るものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ノーマン・オールドリッチ・カード・ジュニア
アメリカ合衆国ニューヨーク州14859、ロツクウッド、メインストリート、ボックス62

(72)発明者 リチャード・アレン・デイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州13862、ホイツトニーポイント、アール・デュー・ナンバー1、ボックス320エイ

(72)発明者 ラムクリシュナ・ゴースル
アメリカ合衆国ニューヨーク州12065、クリフトンパーク、カシードラルコート10

(72)発明者 ドナルド・ハーマン・グラーツェル
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18834、ニューミルフオード、アール・デュー・ナンバー2、ボックス274

(72)発明者 デイビッド・ジョン・ラツセル
アメリカ合衆国ニューヨーク州13732、アパラチン、リリーヒルロード1913